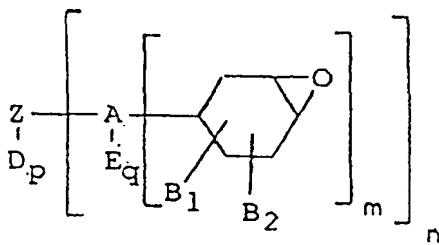
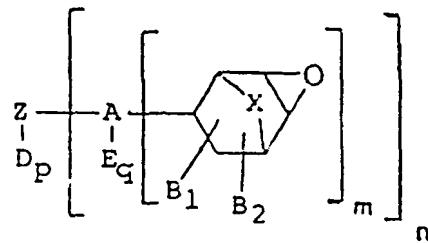


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 59/02, 59/22, 59/24, 59/26, 59/32, 59/38, A61K 6/087, C09J 163/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22521 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06504 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1997 (21.11.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 48 283.6 21. November 1996 (21.11.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE (DE/DE); Am Griesberg 2, D-82229 Seefeld (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 7, D-82211 Herrsching (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Mühlfelderstrasse 47, D-82211 Herrsching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Seestrasse 4a, D-82229 Hechendorf (DE).			
(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).			

(54) Title: POLYMERIZABLE SUBSTANCES BASED ON EPOXIDES

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSEN AUF DER BASIS VON EPOXIDEN

TYPE A
TYP ATYPE B
TYP B

(57) Abstract

Disclosed are polymerizable substances containing a) 3 to 80 wt.% of an epoxide or a mixture of epoxides corresponding to general formula given for types A and B; b) 0 to 80 wt.% of an epoxide or a mixture of epoxides which are different from a); c) 3 to 85 wt.% of a filler material; d) 0,01 to 25 wt.% of initiators, inhibitors and/or accelerators; e) 0 to 25 wt.% of auxiliary agents, the individual percentages of which are in relation to the total weight. The new polymerizable agents are particularly suited as dental material.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen, enthaltend (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel: Typ (A) Typ (B), (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind, (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe, (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind. Die neuen polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Dentalmassen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden, neue cycloaliphatische Epoxide und ihre Verwendung.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-propyliden (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglycoldimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein großer Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist der Polymerisationsschrumpf, der beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspalten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmierschicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht, sogar schädlich ist. Schließlich weisen polymerisierbare Dentalmassen auf Acrylatbasis eine geringe Haftung an der Zahnsubstanz auf.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide wird bereits in Patenten der 50er Jahre beschrieben (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A-2 853 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliciumhaltige cycloaliphatische Epoxide wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (EP-A-0 449 027; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28 (1990) 479, ibid. 31 (1993) 2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121; ibid. 33 (1995) 2463). Es handelt sich bei den bekannten cycloaliphatischen Epoxiden im wesentlichen um niedermolekulare Monomere, die zwar einen etwas verminderten Polymerisationsshrumpf besitzen [J. Adhes. Sci. Technol. 9(10) 1995, 1343; DE-A-4 340 949], die aber aufgrund ihrer hohen Funktionsdichte den Anforderungen (Verarbeitung, physikalische Eigenschaften) für dentale Anwendungen nicht genügen.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Das Patent US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Die Fa. Ciba beschrieb 1958 im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet wurden. Problematisch bei diesen Zubereitungen war die lange Aushärtzeit, bzw. die geringe mechanische Festigkeit und Langzeitstabilität. Die Fa. Minnesota Mining and Manufacturing Company und Wictorin et al. beschreiben in Patenten (WO 96/13538 und WO 95/30402) kationisch härtbare Epoxy-mischungen, vorzugsweise mit 3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarboxylat bzw. Bis(3,4-epoxy-cyclohexylidipat). Dieser Typ Epoxid ist in hohem Maße cytotoxisch und in-vitro Tests ergaben für diese Monomere mutagene Eigenschaften, die in der dentalen Anwendung unerwünscht sind.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, polymerisierbare Massen bereitzustellen, die im Vergleich zu den bekannten

Massen neben hoher Reaktivität und den notwendigen mechanischen Eigenschaften einen geringen Volumenschrumpf aufweisen und keine mutagenen und nur geringe cytotoxische Eigenschaften besitzen.

5

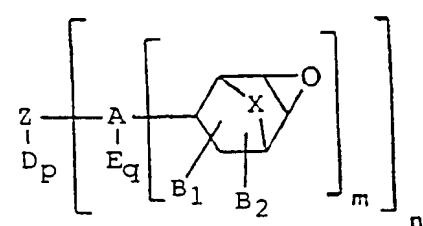
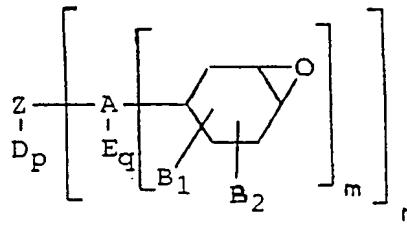
Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Massen, enthaltend

10 (a) 3 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 75 Gew.-% und insbesondere 5 bis 70 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

Typ ATyp B

15

20



in welcher für Typ A bedeuten:

25

bei $n = 2$

30

35

Z einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, oder einen aliphatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, NR oder SiR₂ ersetzt sein können, wobei mindestens ein C-Atom durch SiR₂ ersetzt sein muß, und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere

C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

bei n > 2

5 z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

10

und in welcher für Typ B bedeuten:

15 z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

20

und in welcher für Typ A und Typ B bedeuten:

25 A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

30

B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1

35

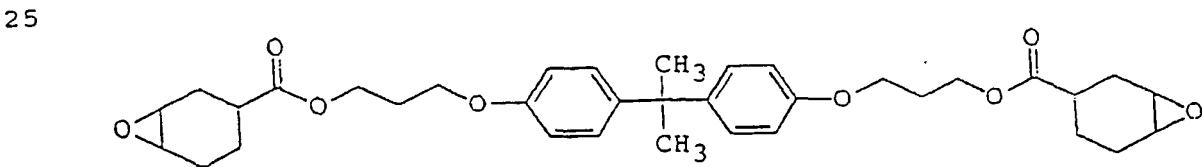
bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

n 2-7, vorzugsweise 2-5, insbesondere 2-4,
 5 m 1-10, vorzugsweise 1-7, insbesondere 1-5,
 p 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2,
 q 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2 und
 X CH₂, S oder O

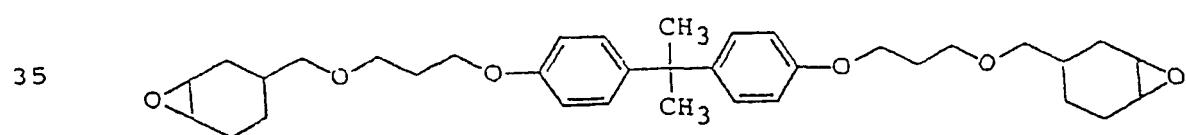
(b) 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% eines Epoxids
 10 oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
 (c) 3 bis 85, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% Füllstoffe
 (d) 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
 15 (e) 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Massen enthalten als Komponente
 20 (a) eines oder mehrere der nachstehend aufgeführten Epoxide:

i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarbonsäureester]propyliden



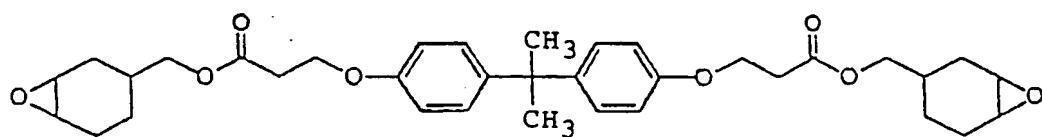
30 ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methan-diyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



6

iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden

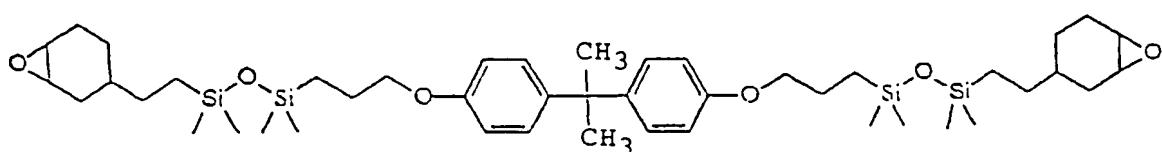
5



10

iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

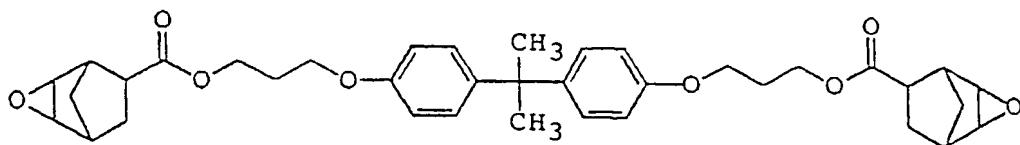
15



20

v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden

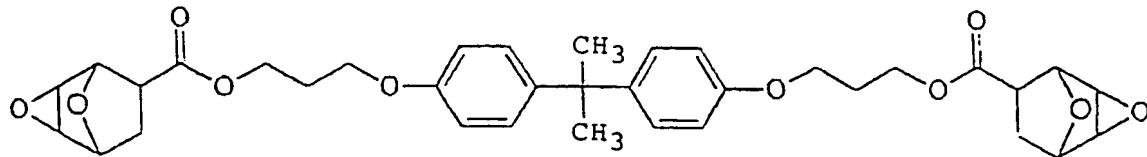
25



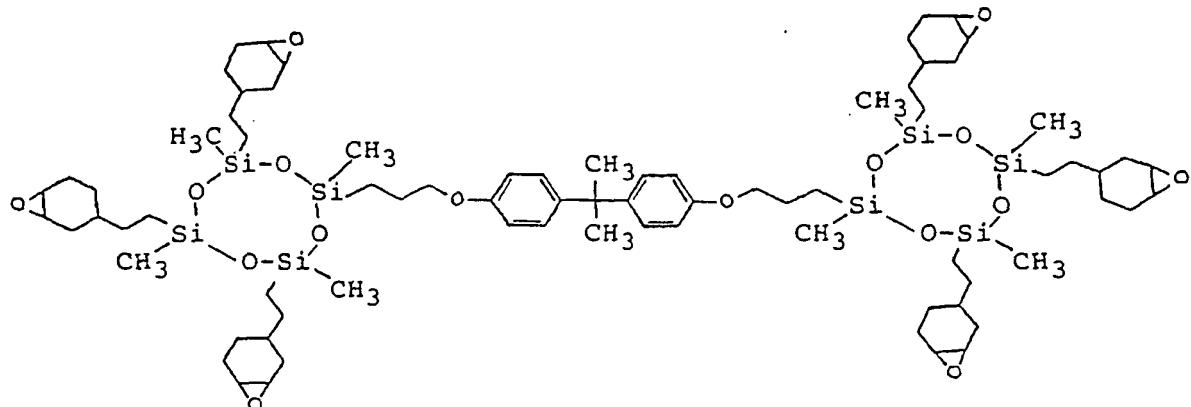
30

vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden

35

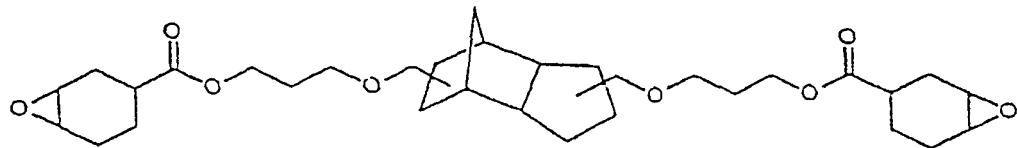


vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris-(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]}propyliden



viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

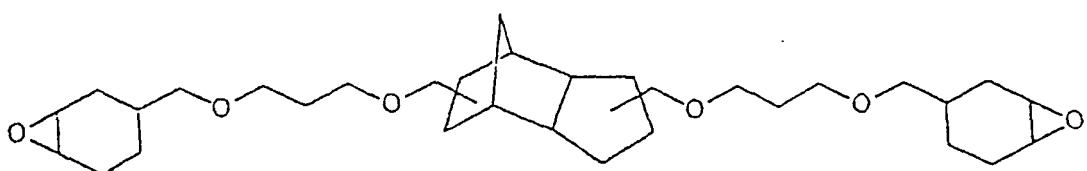
15



20

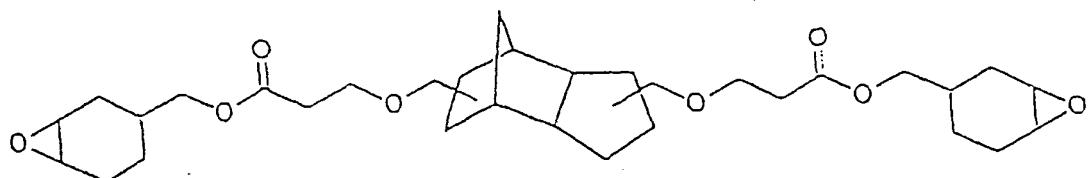
ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

25



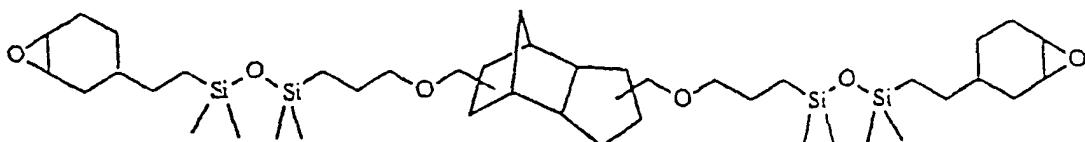
x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

30



35

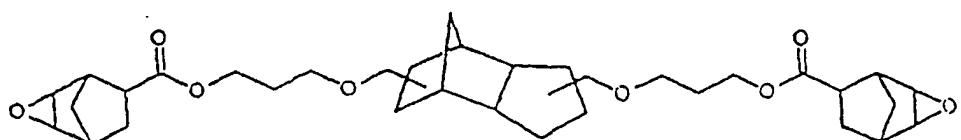
xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan



5

xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^2,6]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^2,6]-decan

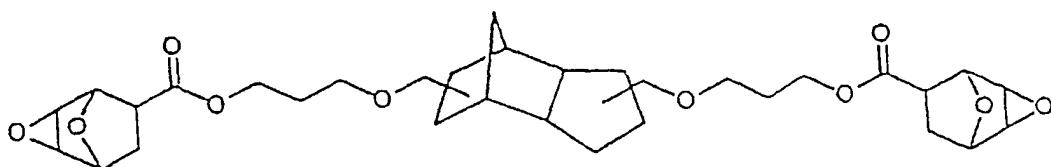
10



15

xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo-[3.2.1.0^2,6]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^2,6]-decan

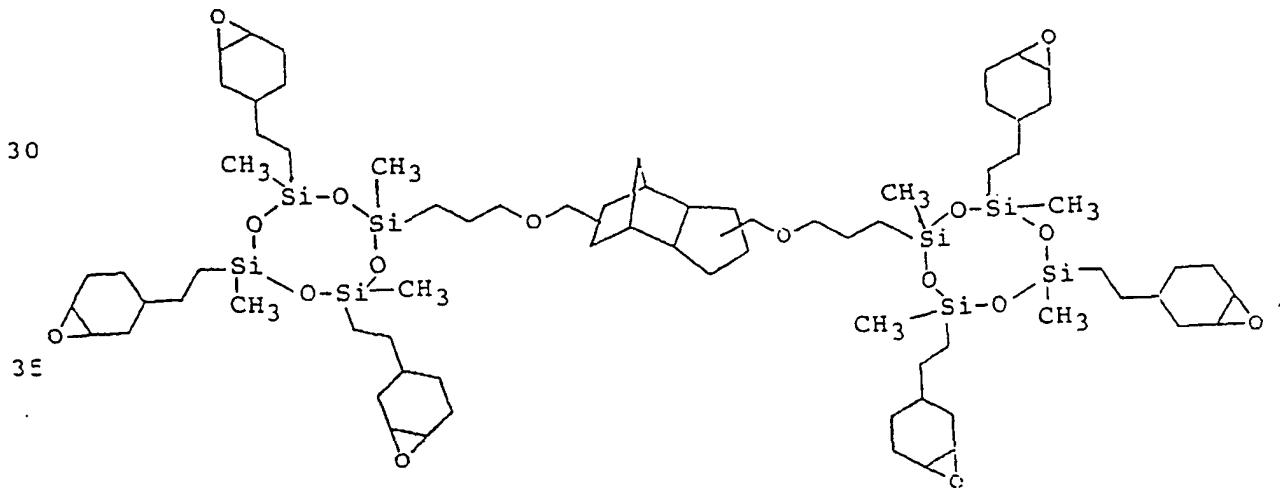
20



25

xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^2,6]decan

30



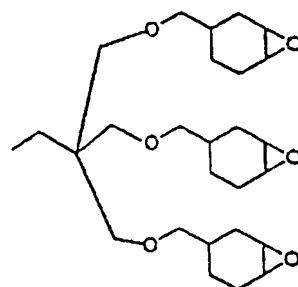
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

9

xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5



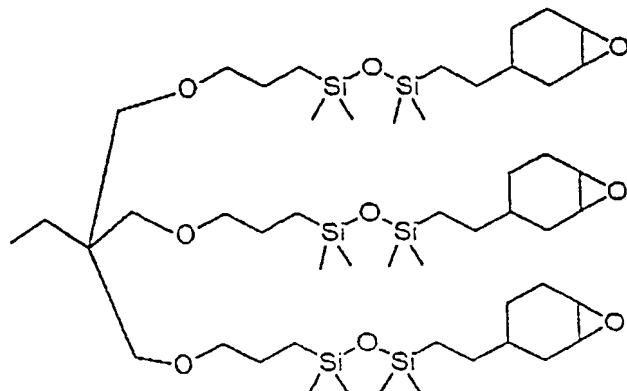
10

15

xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxy cyclohexyl]propan

20

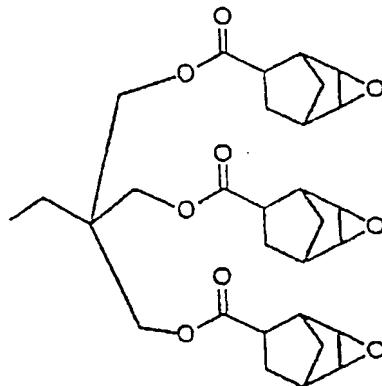
25



30

35

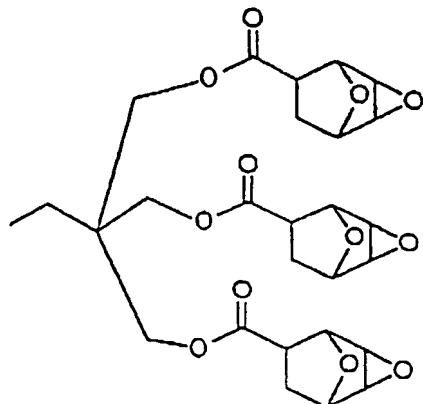
xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



10

xviii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octyl-6-carboxy}propan

5



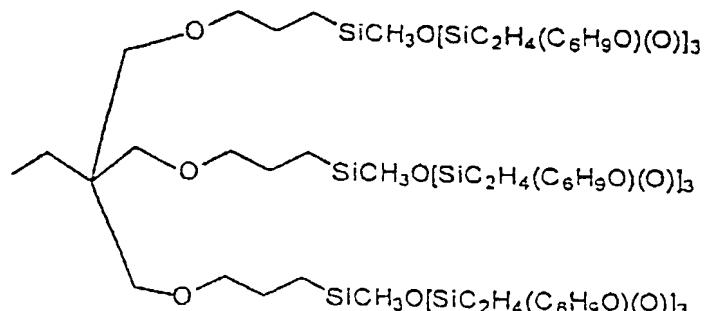
10

15

xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxanyl]propan

20

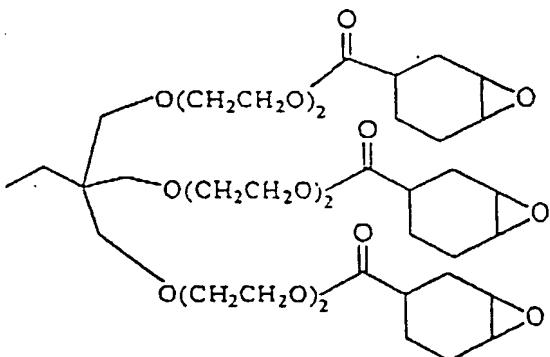
25



30

35

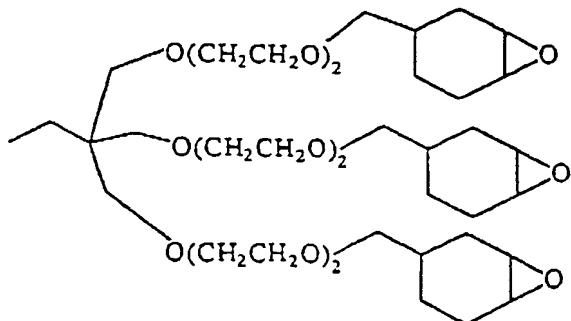
xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan



11

xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5



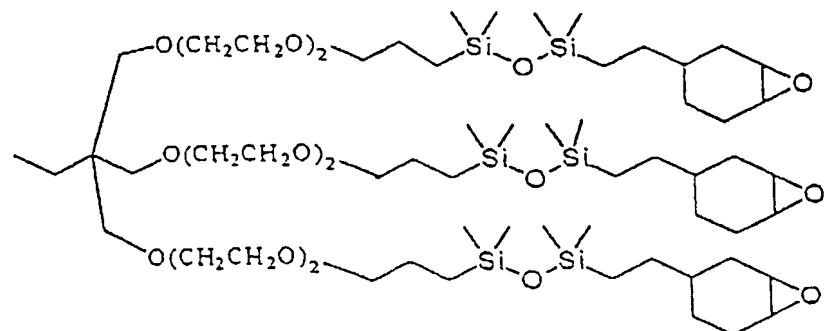
10

xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-propan-diyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

15

20

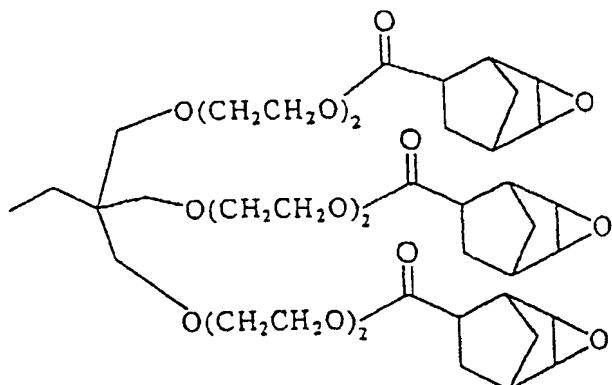
25



30

35

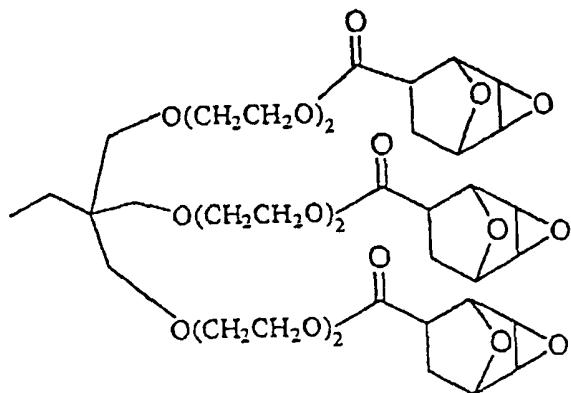
xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-3-oxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan



12

xxiv) α, ω -Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl oxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan

5



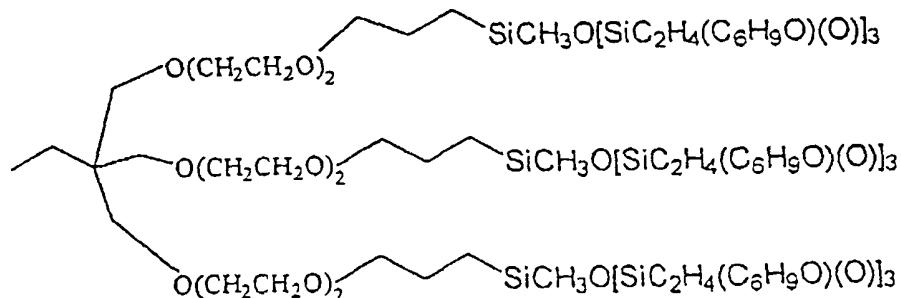
10

15

xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl oxy)-propan-diyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

20

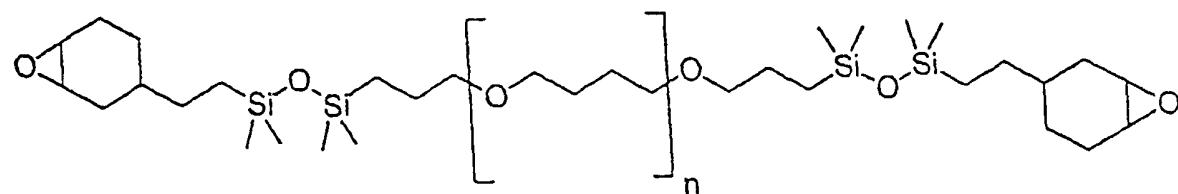
25



30

35

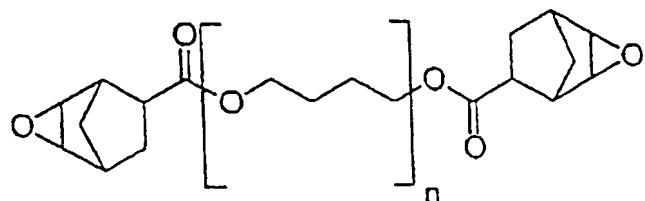
xxvi) α, ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



13

xxvii) α,ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-polytetrahydrofuran

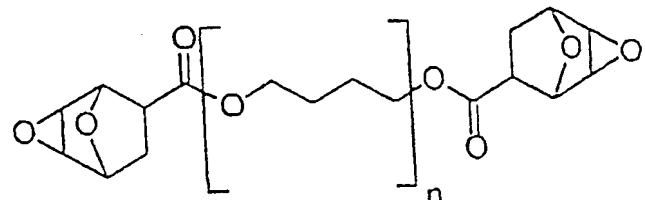
5



10

xxviii) α,ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

15



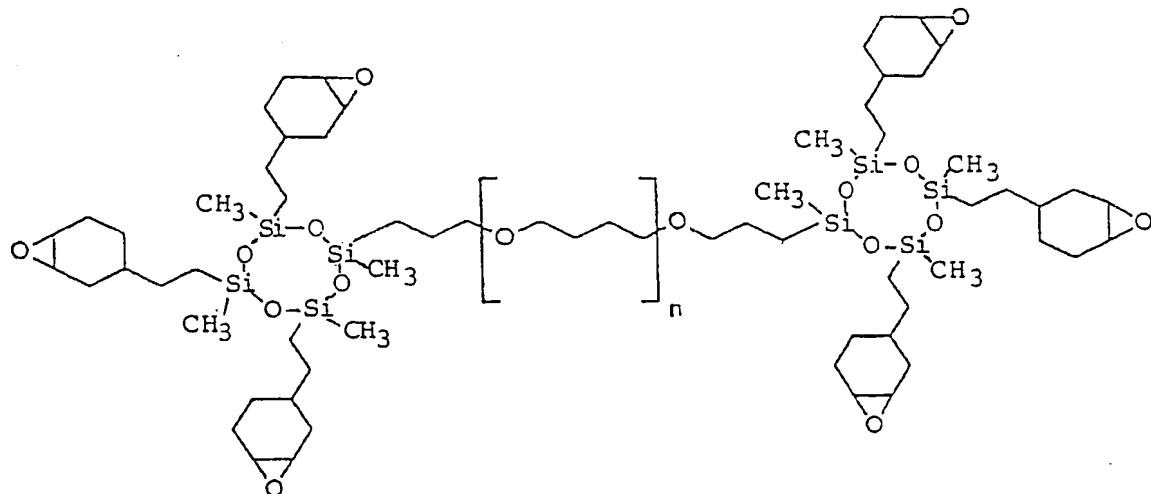
20

xxix) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

25

30

35



ERSATZBLATT (REGEL 26)

Die Erfindung bezieht sich auch auf die vorgenannten, einzeln aufgeführten neuen cycloaliphatischen Epoxide per se.

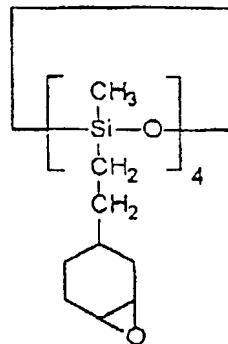
5 Die Epoxide können auf einfache Weise hergestellt werden. Zur Herstellung der Epoxide vom Typ A ohne Siloxanyl-Einheiten werden die durch klassische Veretherung bzw. Veresterung von Di-, Tri- oder Polyolen mit Cyclohexencarbon- 10 säure bzw. Cyclohexenylmethanol erhaltenen cycloaliphatischen Alkene mit Perbenzoësäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether, epoxidiert. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

15 Die Herstellung der Epoxide vom Typ A mit Siloxanyl-Einheiten gelingt durch zweistufige, klassische Hydrosilylierungen: Zu einem Überschuß eines Siloxans mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen und katalytischen Mengen H_2PtCl_6 , 20 gelöst in geeignetem Lösungsmittel (z.B. Hexan), werden Verbindungen mit zwei, drei oder mehreren terminalen Alken-Funktionen zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. In einer 25 zweiten Hydrosilylierung wird die erhaltene di-, tri- oder polysiloxanhaltige Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, z.B. in Toluol oder Alkanen, und mit H_2PtCl_6 und Vinylcyclohexenepoxid erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit und einmal mit Wasser gewaschen. 30 Das Produkt erhält man, indem man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert.

Zur Herstellung der Epoxide vom Typ B mit terminalen 3-Oxa-35 tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octanyl-Einheiten werden Di-, Tri- oder Poly(meth)acrylate mit substituierten (oder unsubstituierten) monomerem Cyclopentadien, Thiophenen oder Furanen unter Lewis-Säure-Katalyse (beispielsweise $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$) unter

Normaldruck oder im Autoklaven zu den entsprechenden Diels-Alder-Produkten umgesetzt. Die Epoxidierung der endocyclischen Doppelbindung gelingt mit Perbenzoësäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether. Nach beendeter 5 Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

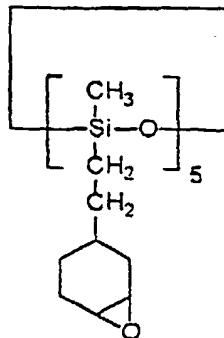
Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen können neben 10 den erfindungsgemäßen Epoxiden als Komponente (b) andere, niederviskose Epoxide enthalten. Niederviskose Epoxide gemäß (b) können beispielsweise sein: 3,4-Epoxyhexylmethylepoxy-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxyd (US-A-2 948 688), Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan 15 20 der folgenden Formel:



30 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan (US-A-5 085 124) der folgenden Formel:

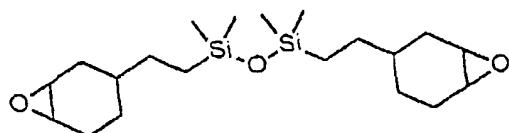
16

5



10 und niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, beispielsweise 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan (EP-A-0 449 027, EP-A-0 574 265) der folgenden Formel:

15



20 Die niederviskosen Epoxide gemäß Komponente (b) sind in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, vorhanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse.

25 Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie CaF_2 , YF_3 (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate sein. Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorganische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel A_nMF_m , worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt-oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile enthalten 30 sein. Sie sind in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den Dentalmassen 35

enthalten. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die Füllstoffe sowie gegebenenfalls die röntgenopaken Zusatzstoffe, wie YF_3 , zu hydrophobieren.

Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxyglycidylsilan. Die maximale Korngröße der an-organischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise 20 μm , ins-besondere 12 μm . Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße < 7 μm eingesetzt.

10 Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Mas-
sen können sein: Lewis- oder Broensted-Säuren bzw. Verbin-
dungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymeri-
sation initiieren, beispielsweise BF_3 oder dessen etheri-
sche Addukte ($BF_3 \cdot THF$, $BF_3 \cdot Et_2O$, etc.), $AlCl_3$, $FeCl_3$, HPF_6 ,
15 $HAsF_6$, $HSbF_6$, HBF_4 oder Substanzen, die nach Bestrahlen
durch UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder
Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (η -6-Cu-
mol) (η -5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (η -
6-Cumol) (η -5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluorobroat,
20 (η -6-Cumol) (η -5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluoroanti-
monat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfo-
niumsalze. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom
Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate
und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden
25 Hydroperoxide verwendet, als besonders bevorzugter Beschleu-
niger kommt Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %iger Lösung
in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis von Photoinitiator zu
Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis
1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhäl-
30 tnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis
1:4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie bei-
spielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamin-
tetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist
ebenfalls möglich. Als Verzögerer können Basen, typischer-
weise tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Komponente (d)
35 liegt in der erfindungsgemäßen Masse in einer Menge von 0,01

bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vor.

5 Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

10 Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

15 Einen besonderen Vorteil bieten die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen bei dentalen Anwendungen. Der Volumenschrumpf der erfindungsgemäßen Massen liegt weit unterhalb des Schrumpfes der bekannten Massen, die auf Methacrylatmonomeren basieren. Dadurch kann beispielsweise die Randspaltproblematik bei Füllungsmaterialien weitgehend vermieden werden. Ebenso ist die Dimensionsstabilität und die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Epoxide und der daraus hergestellten polymerisierbaren Massen bei Präzisions-Modellmaterialien von großem Vorteil.

25 Gegenüber Dentalmassen auf Acrylatbasis, die im Vergleich zu epoxidbasierenden Massen eine sehr kurze Abbindungszeit und daher eine schlagartige Aushärtung aufweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Massen eine über einen Zeitraum von beispielsweise 10 bis 240 Sekunden gleichmäßig ablaufende Erhärtung. Spannungen innerhalb der entstandenen Polymeren werden somit vermieden. Die erfindungsgemäßen Massen weisen daher auch eine optimale Verarbeitungszeit auf, bevor sie ihre endgültige Härte erreichen.

35 Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen zeigen neben hohen Druck- und Biegefestigkeiten überraschend hohe Schlag-

zähigkeiten, was für dentale Anwendungen herausragende Bedeutung besitzt.

Die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien zeigen 5 außerdem eine überraschend gute Haftung an der Zahnsubstanz. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Epoxide nicht mutagen und hinsichtlich ihrer Cytotoxizität unbedenklich.

Beispiele zur Synthese der erfindungsgemäßen Monomere

10

1. Herstellung von 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden:

100 g 2,2-Bis(4-oxypropylhydroxyphenyl)propan werden mit 15 85 g 4-Cyclohexencarbonsäure 6 Stunden in Toluol am Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel und die überschüssige 4-Cyclohexencarbonsäure werden abdestilliert. Zurück bleiben 161 g 20 2,2-Bis(4-oxypropylphenyl-3-cyclohexenylcarboxylat)propan, welche zu 83 g Perbenzoësäure in 500 ml Diethylether gegeben werden. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

25 2. Herstellung von Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyl-disiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane

174 g Tetramethyldisiloxan werden in 800 ml Hexan vorgelegt und mit 120 mg H₂PtCl₆ versetzt. Dazu werden 80 g Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane-diallylether gegeben und 3 Stunden auf 85°C (Sdp) erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Hexan und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Bis(tetramethyl-disiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane wird in 200 ml Hexan gelöst mit 120 mg H₂PtCl₆ und 71 g Vinyl-3,4-cyclohexenepoxid versetzt und 3 Stunden auf 85°C erhitzt.

Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält nach Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum 202 g Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyldisiloxanyl-
5 propoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

3. Herstellung von α,ω -Bis(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-polytetrahydrofuran

10 126 g α,ω -Polytetrahydrofuran-600-diallylether werden zu 151 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 110 mg H₂PtCl₆ in 700 ml Hexan gegeben. Nach 3 Stunden bei 85°C wird ausgefallenes Platin abgetrennt und alle flüchtigen
15 Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran, welches mit 179 g Vinylcyclohexenepoxid und 130 mg H₂PtCl₆ in 800 ml Toluol 3 Stunden auf 120°C erhitzt wird. Ausgefallenes Platin wird abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile
20 im Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 339 g α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran.

25 4. Herstellung von α,ω -Bis(6-methyl-dioxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polyethylenglykol

85 g α,ω -Polyethylenglykol-600-dimethacrylat werden mit 19 g Furan in 300 ml Toluol im Autoklaven bei 10 bar 4 Stunden
30 auf 120°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis(3-methyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptyl-3-carboxy)polyethylenglykol, das zu einer Lösung von 31 g Perbenzoësäure in 300 ml Diethylether
35 zugetropft wird. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

5. Herstellung von 1,1,1-Tris[methandiy1-oxy-bis(ethandiy1-oxy)-methandiy1-3,4-epoxycyclohexyl]propan

168 g 1,1,1-Tris[methandiy1-hydroxy-bis(ethandiyloxy)]propan
5 werden in 600 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Es werden por-
tionsweise 178 g Kalium-tert.-butanolat zugegeben und eine
Stunde bei 30°C gerührt. Anschließend werden 277 g 3-Cyclo-
hexenylbrommethan, gelöst in 300 ml Tetrahydrofuran, zuge-
tropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden auf 75°C er-
10 hitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Gemisch mit
Methyl-tert.-butylether aufgeschlämmt und der Niederschlag
abfiltriert. Nach wäßriger Extraktion verbleiben 249 g
1,1,1-Tris[methandiy1-oxy-bis(ethandiyloxy)-methandiy1-3-
15 cyclohexenyl]propan, die in 500 ml Diethylether gelöst wer-
den. Diese Lösung wird zu 61 g Perbenzoësäure in 400 ml
Diethylether gegeben und nach 8-stündiger Reaktionszeit
mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen. Das Gemisch
wird über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen
Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

20

Beispiele für polymerisierbare Massen

1. Allgemeine Herstellung polymerisierbarer Massen

25

1.1 Einkomponentige, licht- oder UV-härtende Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren,
einkomponentigen Massen ist ein zweistufiges Verfah-
ren, bei dem in der ersten Stufe eine homogene Vermi-
schung aller Bestandteile mit Ausnahme des Photoinitia-
tors erfolgt. In einer zweiten Stufe wird der Photo-
initiator unter Ausschluß von Licht homogen in die
Paste eingeknetet. Nach vollständiger Einmischung der
so erhaltenen verarbeitungsfähigen erfindungsgemäßigen
Epoxidharze erfolgt die Abfüllung in lichtundurchläs-
sige Behälter.

1.2 Zweikomponentige Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren zweikomponentigen Massen erfolgt, indem zunächst eine homogen gemischte Komponente A hergestellt wird, bestehend aus den Epoxid-Monomeren, einem Füllstoffanteil, den Verzögerern, Beschleunigern und den Hilfsstoffen. Weiterhin wird eine homogen gemischte Komponente B hergestellt, bestehend aus dem Initiator, Verdünnungsmittel und einem weiteren Füllstoffanteil. Die Komponenten A und B werden beispielsweise in ein Doppelkartuschen-System eingefüllt. Durch einen statischen Mischer am Kartuschen-System ist die zweikomponentige Masse direkt verarbeitbar.

15

2. AnwendungsbeispieleBeispiel 1

20 Komponente A: Aus 17,6 Gew.-Teilen α,ω -Bis-(3-propanediyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-ditetrahydrofuran, 17,6 Gew.-Teilen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und 64,7 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes wird eine Paste geknetet. Eine zweite Komponente B besteht aus 32,8 Gew.-Teilen Polyethylenglykol, 4,7 Gew.-Teilen $BF_3 \cdot OEt_2$ und 62,5 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes. Die Pasten A und B werden in einem Verhältnis 2:1 über einen statischen Mischer gemischt. Die Masse härtet innerhalb von zwei Minuten aus.

25

30

Beispiel 2

35

Aus 16 Gew.-Teilen Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester)-tricyclo-

5 [5.2.1.0^{2,6}]decan, 10 Gew.-Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, 68,9 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teilen (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisenhexafluorophosphat und 1,8 Gew.-Teilen Cumolhydroperoxid wird eine Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

10

Beispiel 3

15 16,7 Gew.-Teile 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propan-diyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan, 4,5 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 5,2 Gew.-Teile 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 70,5 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisen-hexafluorophosphat und 1,9 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

20

25

Beispiel 4

30 18 Gew.-Teile 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden, 13 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 65,4 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarz, 1,5 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat und 2,1 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtge-

35

rät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

Beispiel 5

5

Vergleichspaste, käufliche Dentalmasse

10

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5 (Vergleich)
Druckfestigkeit [MPa]	388	331	361	355	385
Biegefestigkeit [MPa] (ISO 4049)	151	131	121	141	118
Volumenschrumpf [%]	1,3	0,8	0,7	1,0	2,2

Patentansprüche

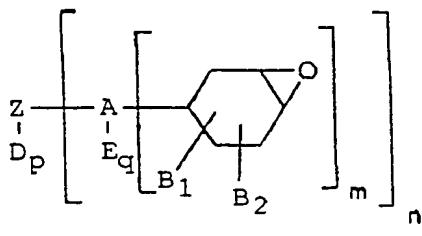
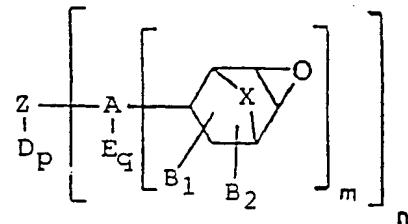
5 1. Polymerisierbare Masse, enthaltend

(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
von Epoxiden der allgemeinen Formel:

10

Typ A

15

Typ B

20

in welcher für Typ A bedeuten:

bei $n = 2$

25

Z einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, oder einen aliphatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, NR oder SiR₂ ersetzt sein können, wobei mindestens ein C-Atom durch SiR₂ ersetzt sein muß, und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

30

35

bei n . . .

z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise
0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR er-
setzt sein können und wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei
ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
10

und in welcher für Typ B bedeuten:

z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise
0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR er-
setzt sein können und wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei
ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
15
20

und in welcher für Typ A und Typ B bedeuten:

A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder
eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder
mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂
und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein
aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist,
25 bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom
oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9
C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome
30 durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR
ersetzt sein können, wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem
35

ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ ersetzt sein können.

n 2-7,

m. 1-10,

5 p 1-5,

g 1-5 und

\times CH_2 , S oder O.

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind.

10 (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger.

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe

wobei die Prozentangaben jeweils

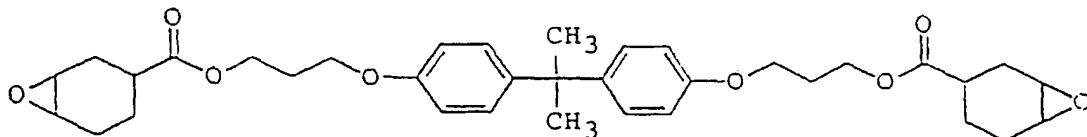
15 der Masse bezogen sind.

2. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

20

i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden

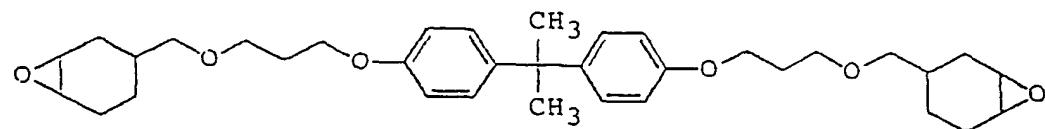
25



30

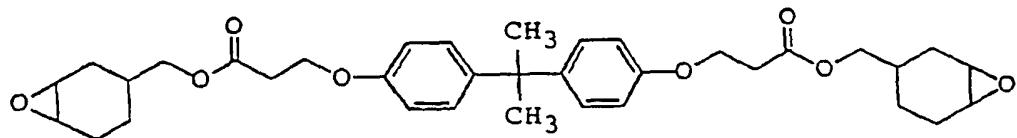
ii) 2,2-Bis[4-(1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

35



iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden

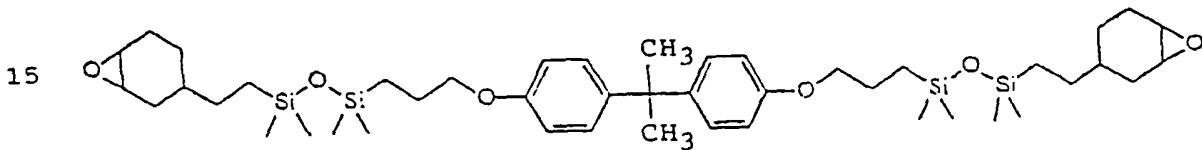
5



10

iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

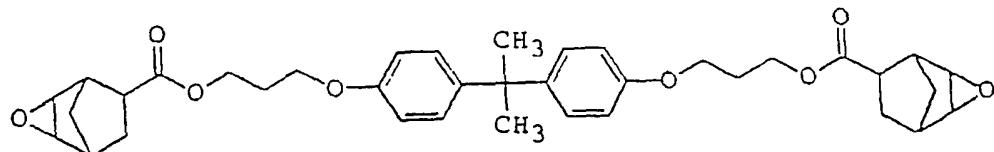
15



20

v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden

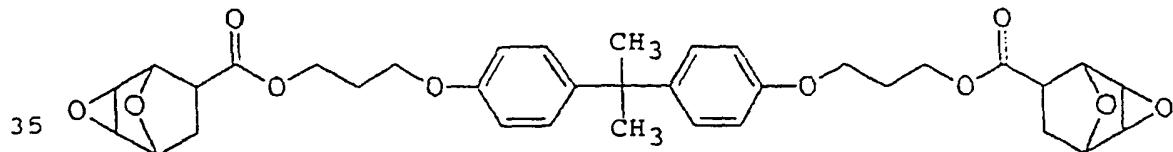
25



30

vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-propyliden

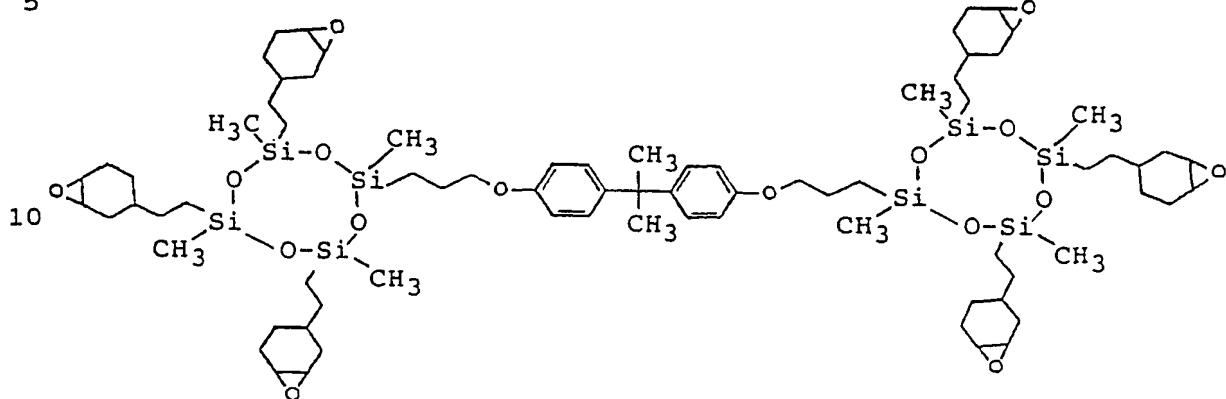
35



29

vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propyliiden}

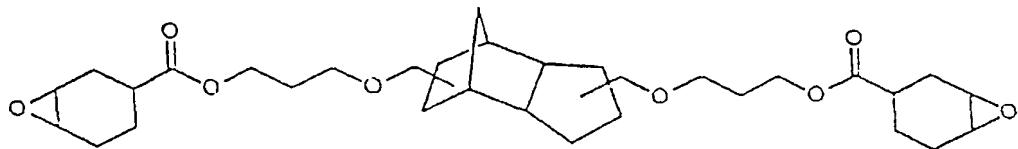
5



15

viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

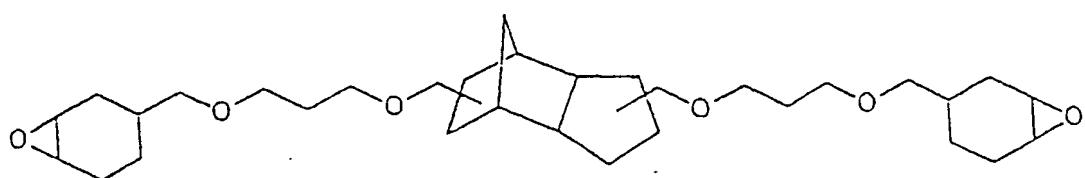
20



25

ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

30



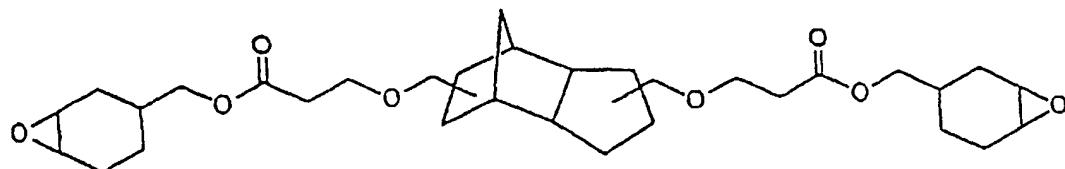
35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

30

x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbon-säure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

5



10

xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

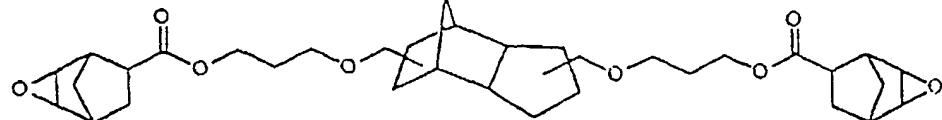
15



20

xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan

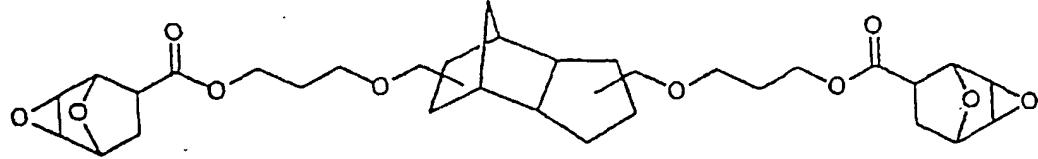
25



30

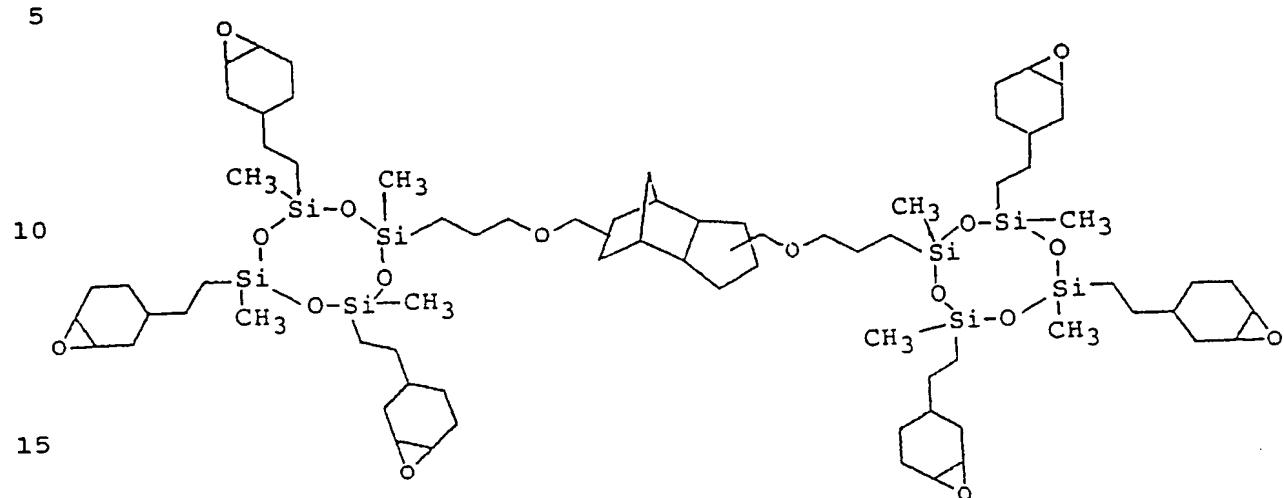
xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan

35



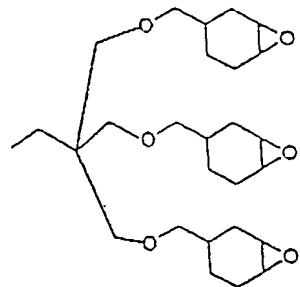
31

xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan



xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

25



30

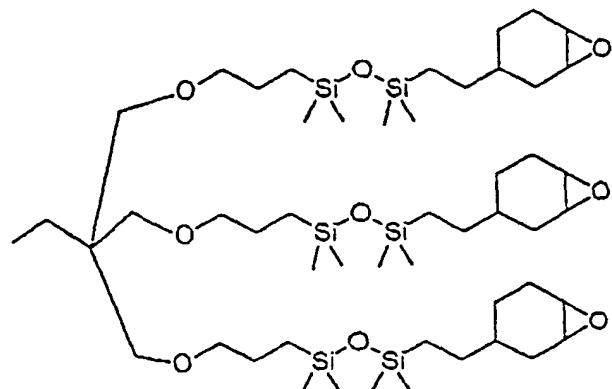
xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

32

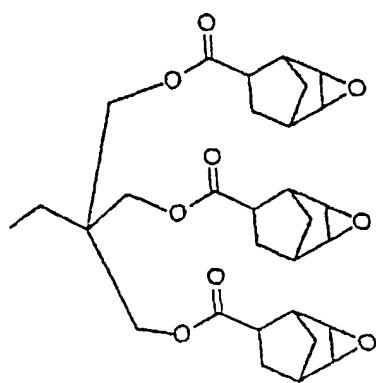
5



10

xvii) 1,1,1-Tris{methandiy1-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^2,4]octyl-6-carboxy}propan

15

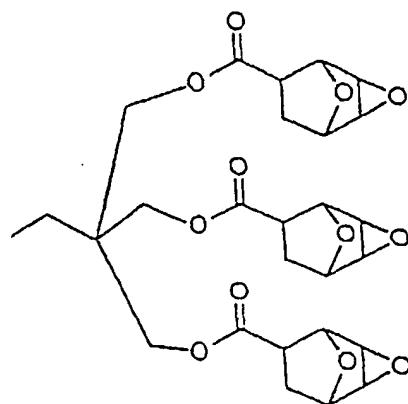


20

25

xviii) 1,1,1-Tris{methandiy1-3,8-dioxatricyclo-[3.2.1.0^2,4]octyl-6-carboxy}propan

30

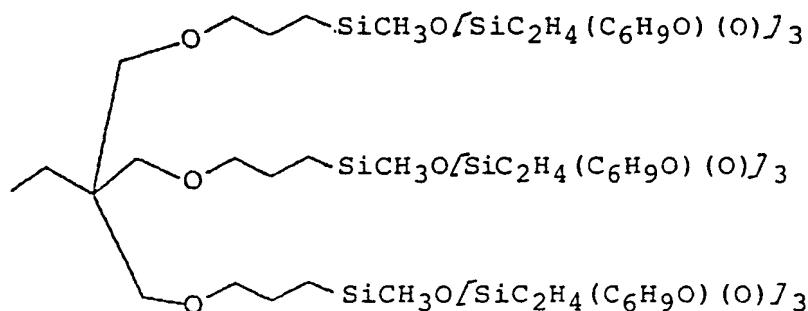


35

33

xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

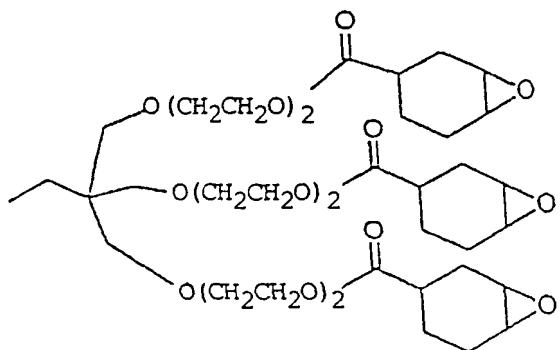
5



10

xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

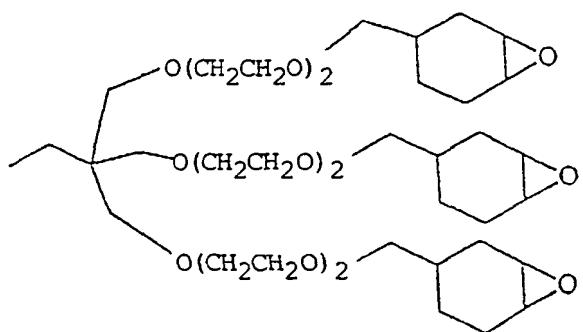
20



25

xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

30

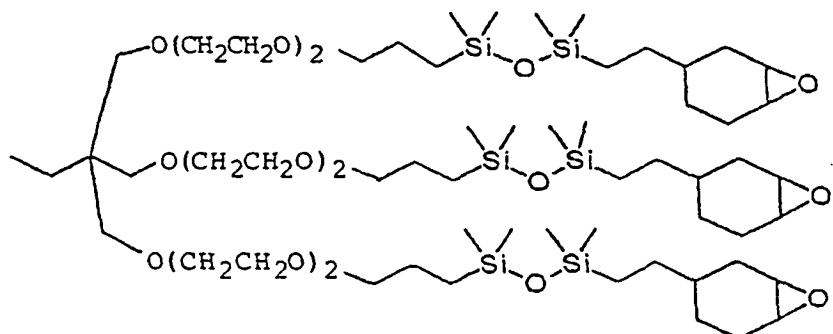


35

ERSATZBLATT (REGEL 26)

xxii) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

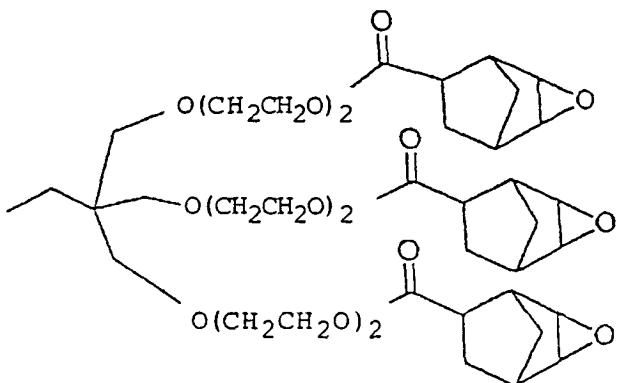
5



10

xxiii) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

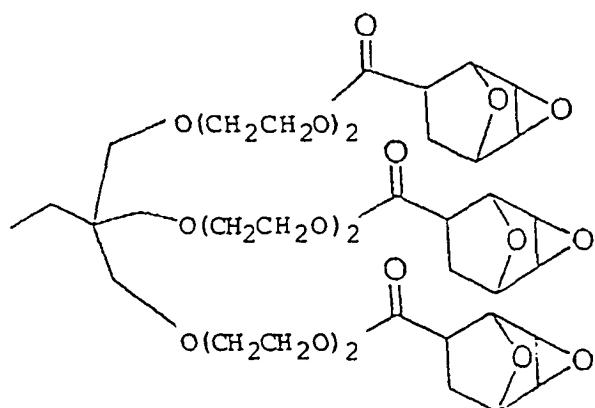
20



25

xxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

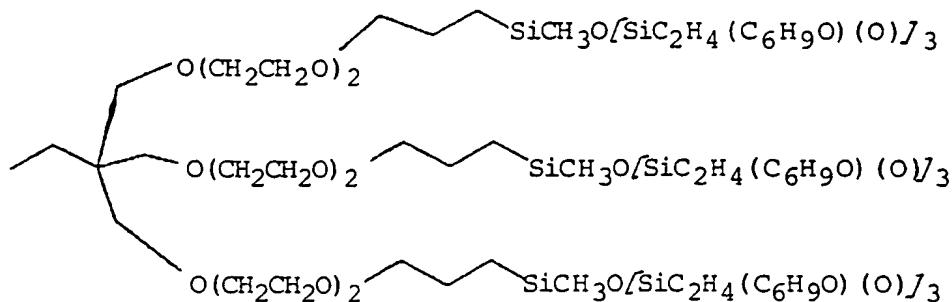


35

35

xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

5



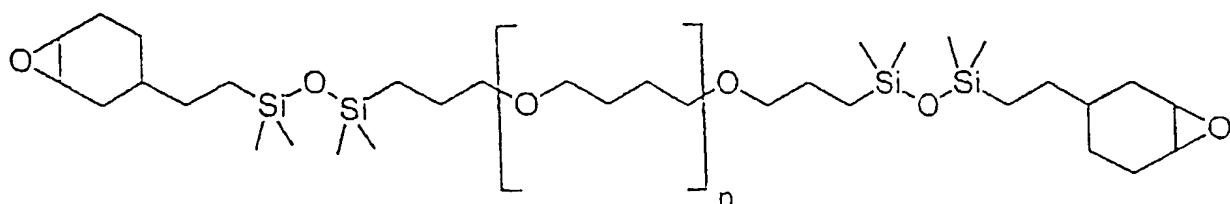
10

15

xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran

20

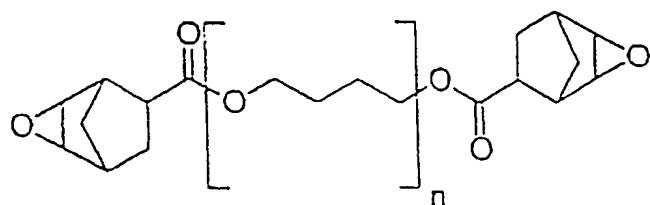
25



30

35

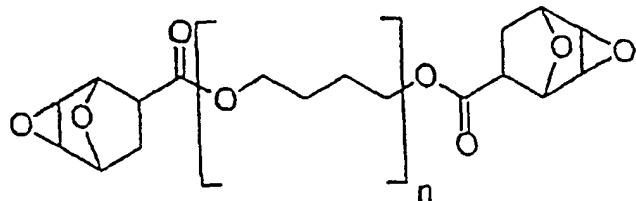
xxvii) α,ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran



ERSATZBLATT (REGEL 26)

xxviii) α,ω -Bis(3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polytetrahydrofuran

5



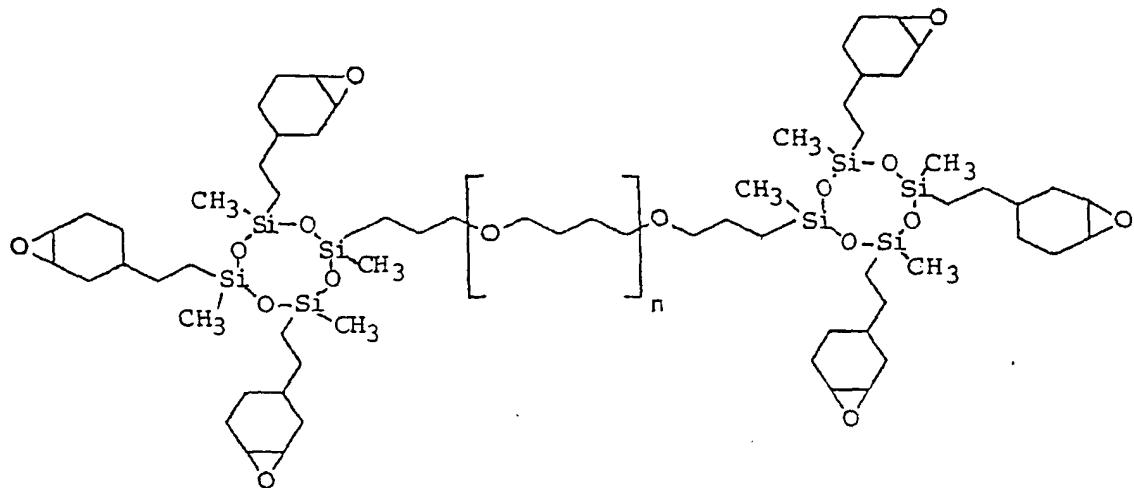
10

xxix) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-tetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

15

20

25



30

35

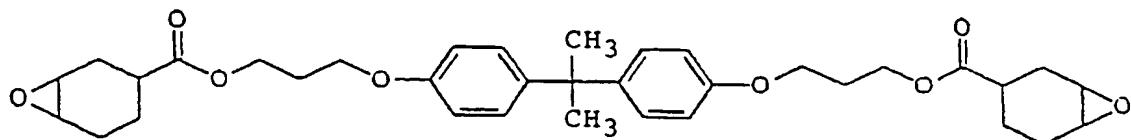
3. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niederviskoses Epoxid gemäß Komponente b) 3,4-Epoxyhexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexancarboxylat, Dicyclopentadiendioxid, Bis(3,4-epoxycyclohexyl-methyl)adipinat, 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan

und/oder niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, enthält.

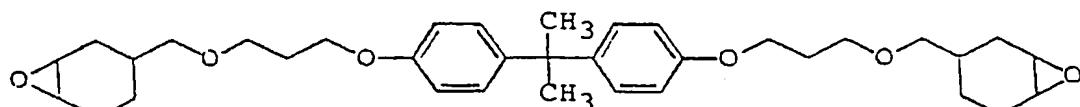
4. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe gemäß Komponente c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele oder Kieselsäuren oder deren Granulate enthält.
- 10 5. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verzögerer, Beschleuniger und/oder Initiatoren Lewis-Säuren oder Broensted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht, durch Wärme und/oder Druck solche Säuren entstehen, enthält.
- 15 6. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Diole, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente enthält.
- 20 7. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 6, bestehend aus A einer Katalysatorpaste, enthaltend die Epoxide der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder dem gesamten Füllstoff der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e), sowie räumlich getrennt hiervon B einer Katalysatorpaste, enthaltend einen Initiator gemäß Komponente (d), gegebenenfalls einen Teil des Füllstoffs der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e).

8. Epoxide, nämlich

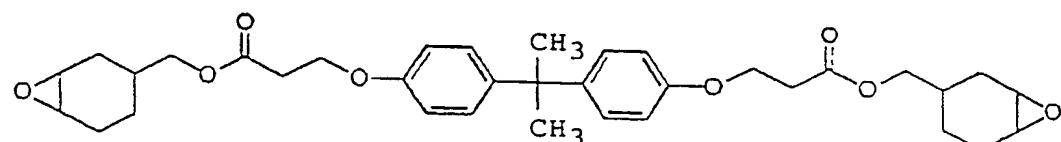
5 i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden



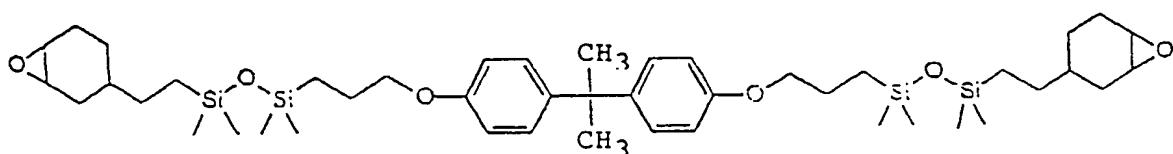
10 ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



15 iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden

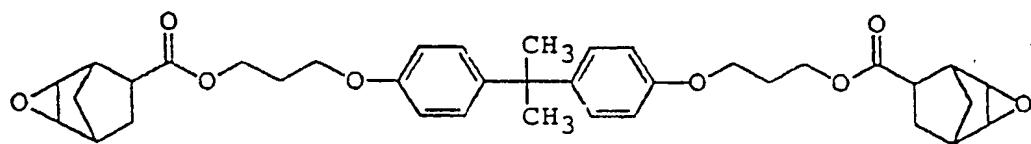


20 iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden

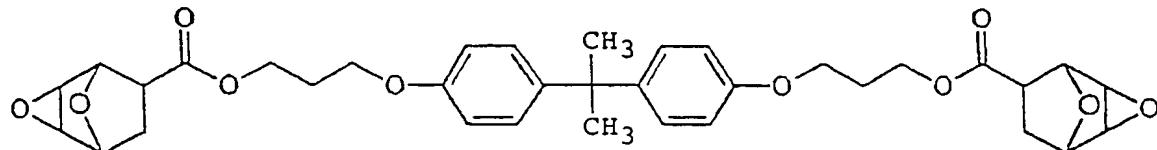
5



10

vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-propyliden

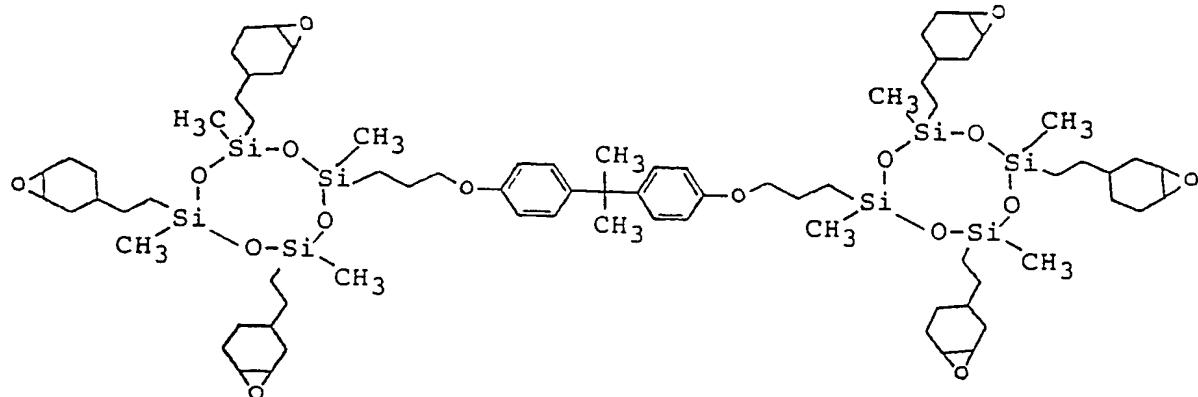
15



20

vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]}propyliden

25



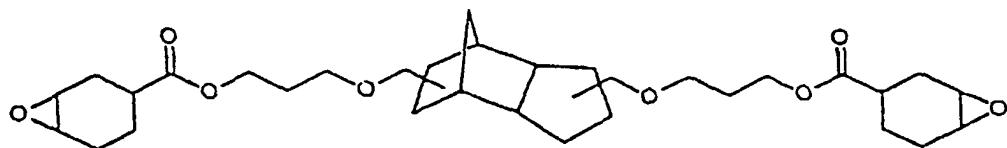
30

35

viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan

40

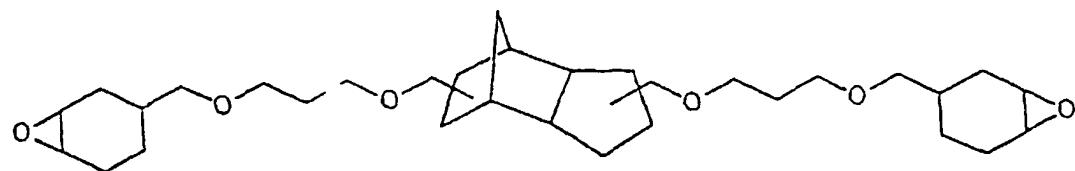
5



10

ix) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^2,6]-decan

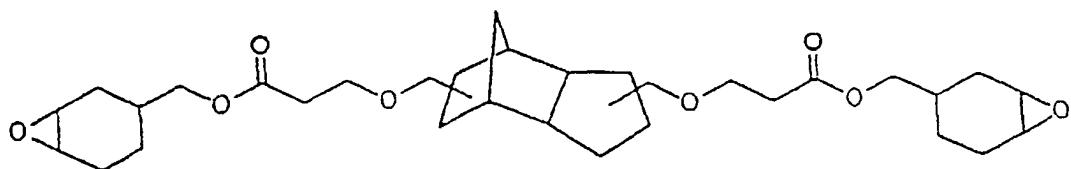
15



20

x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbon-säure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^2,6]-decan

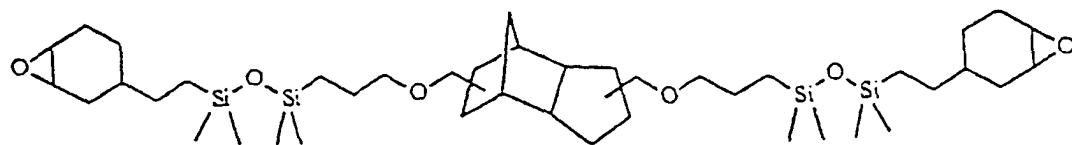
25



30

xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^2,6]-decan

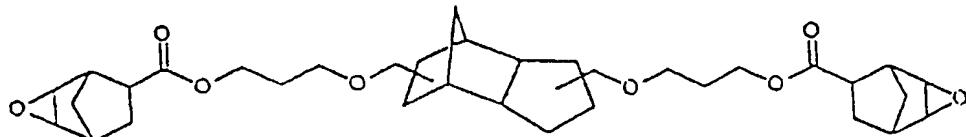
35



41

xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan

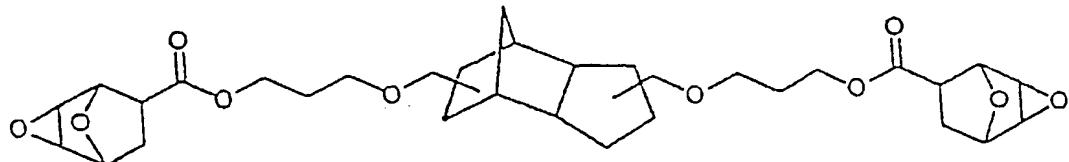
5



10

xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan

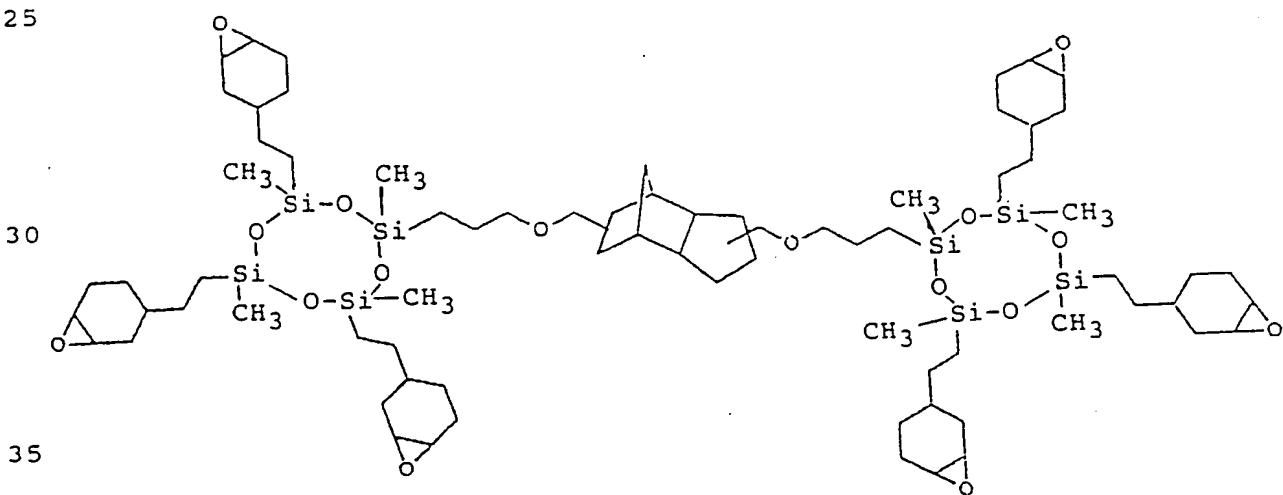
15



20

xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan

25

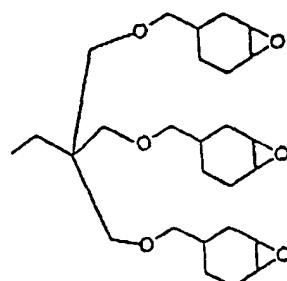


ERSATZBLATT (REGEL 26)

42

xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

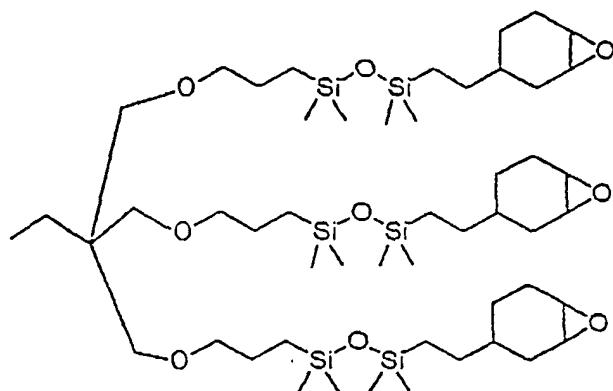
5



10

xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

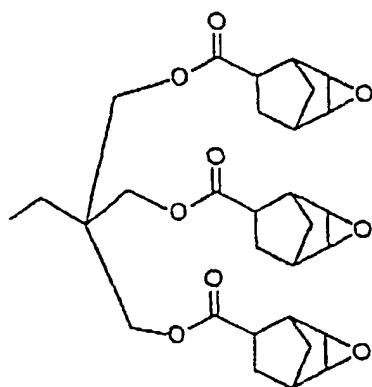
20



25

xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

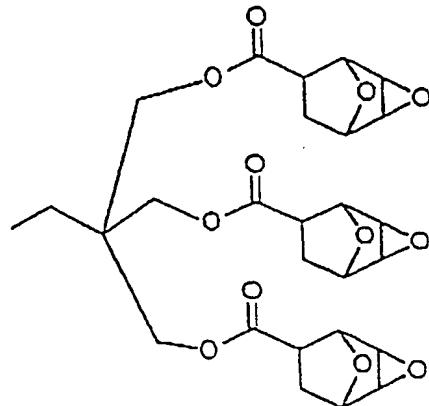


35

43

xviii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3,8-dioxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

5

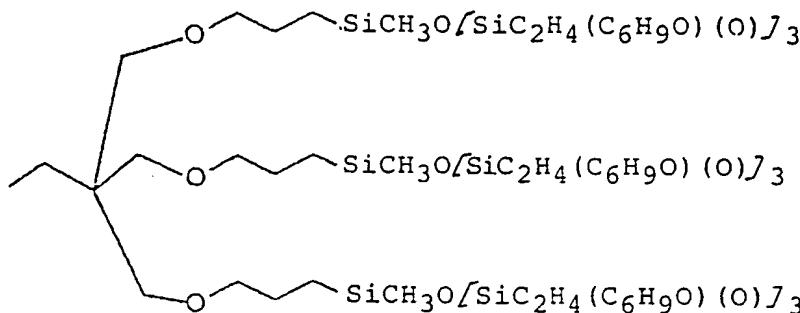


10

xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

15

20

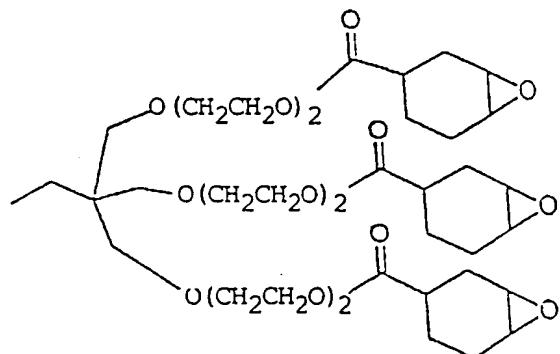


25

xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

30

35

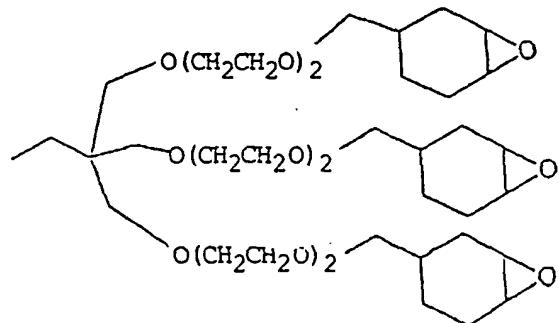


ERSATZBLATT (REGEL 26)

44

xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-
methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

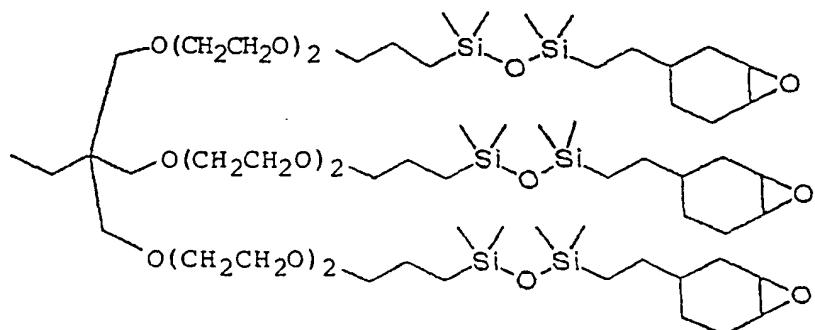
5



10

xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-
15 propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

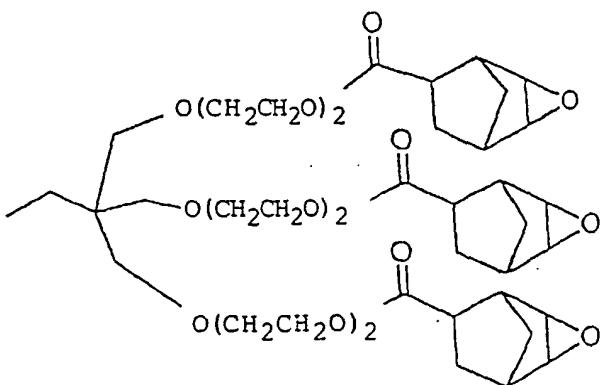
20



25

xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-3-
oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan

30



35

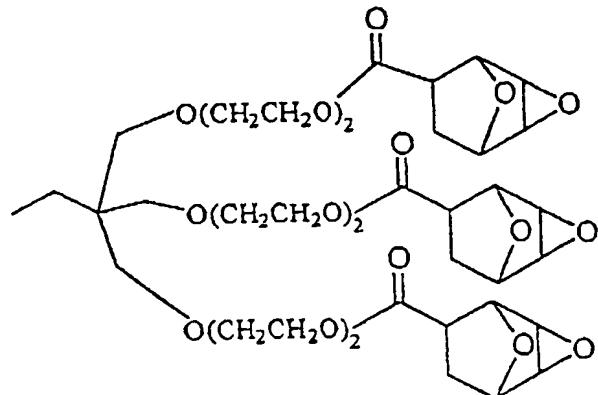
ERSATZBLATT (REGEL 26)

45

xxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

5

10

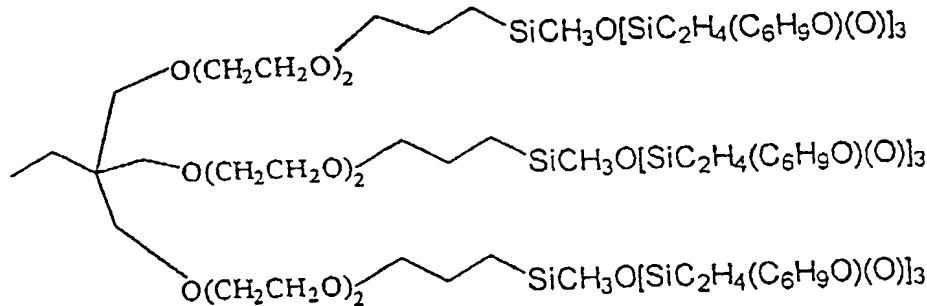


15

xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyoxy)-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

20

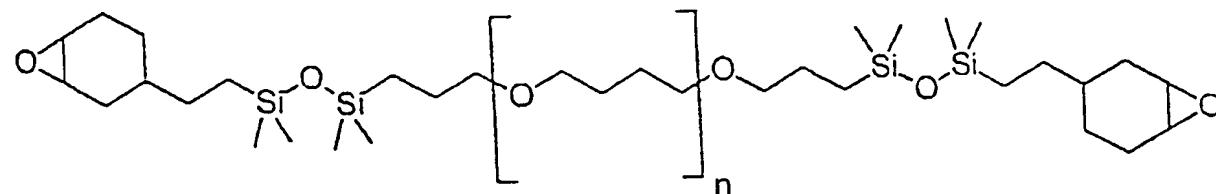
25



30

xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]poly-tetrahydrofuran

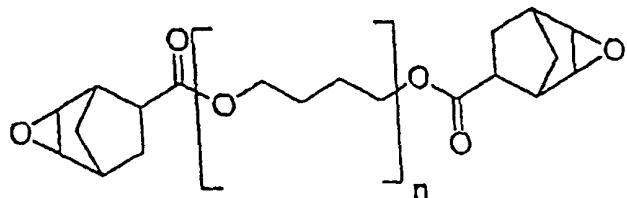
35



46

xxvii) α,ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

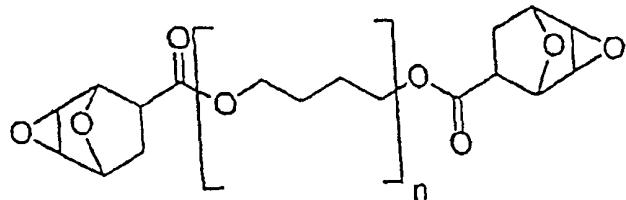
5



10

xxviii) α,ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

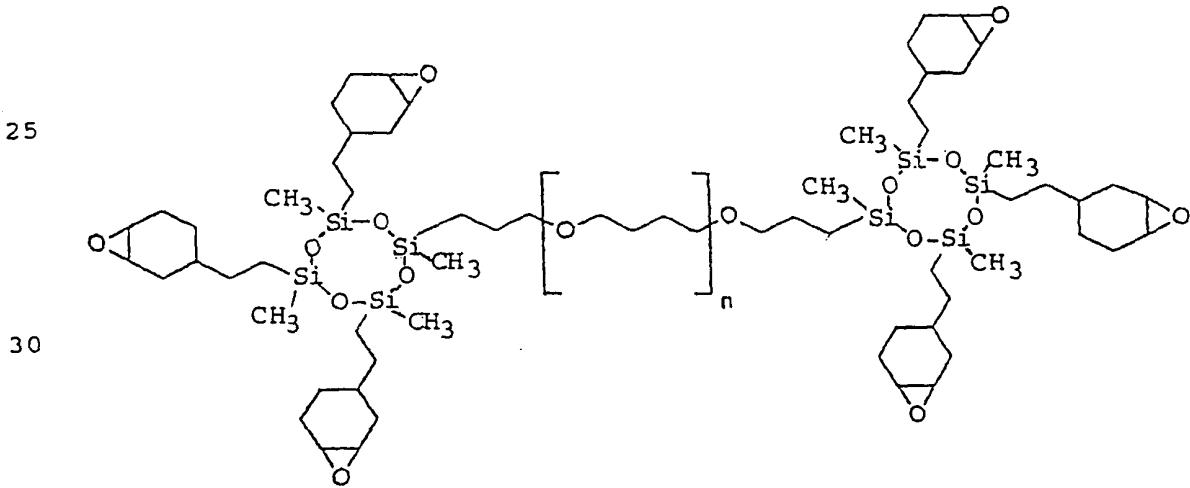
15



20

xxix) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-tetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

25



30

ERSATZBLATT (REGEL 26)

9. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Beschichtungsmittel.

5

10. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 zum Verkleben von Substraten.

10

11. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Dentalmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/06504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: C 08 G 59/02, C 08 G 59/22, C 08 G 59/24, C 08 G 59/26,
 C 08 G 59/32, C 08 G 59/38, A 61 K 6/087, C 09 J 163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C 08 G, A 61 K, C 09 J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0394192 A2 (CIBA-GEIGY AG) 24. October 1990 (24.10.90), Claims, example 1.	1, 3, 4, 9
A	EP 0532896 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 24. March 1993 (24.03.93), claims. --	1, 4, 9
A	WO 95/30402 A1 (ORALEG AB) 16. November 1995 (16.11.95), (cited in the description).	1, 3, 4, 11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 March 1998 (06.03.98)

Date of mailing of the international search report

03 April 1998 (03.04.98)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone N.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 97/06504

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 08 G 59/02, C 08 G 59/22, C 08 G 59/24, C 08 G 59/26,
C 08 G 59/32, C 08 G 59/38, A 61 K 6/087, C 09 J 163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK⁶

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationsystem und Klassifikationsymbole)

C 08 G, A 61 K, C 09 J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0394192 A2 (CIBA-GEIGY AG) 24. Oktober 1990 (24.10.90), Ansprüche, Beispiel 1. --	1, 3, 4, 9
A	EP 0532896 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 24. März 1993 (24.03.93), Ansprüche. --	1, 4, 9
A	WO 95/30402 A1 (ORALEG AB) 16. November 1995 (16.11.95), Ansprüche (in der Beschreibung ge- nannt). ----	1, 3, 4, 11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
06 März 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03.04.1998

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

WEIGERSTORFER e.h.

ANHANG

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unter-richtung und erfolgen ohne Gewähr.

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Application No.

PCT/EP 97/06504 SAE 180584

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

au rapport de recherche international relatif à la demande de brevet international n°

ANNEXE

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés à titre indica-tif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A2 394192	24-10-90	AT E 138670 DE CO 59010345 EP A3 394192 EP B1 394192 ES T3 2087900 FI A0 901846 FI B 86694 FI C 96694 JP A2 2296820 US A 5106947	15-06-96 04-07-96 18-03-92 29-05-96 01-08-96 11-04-90 30-04-96 12-08-96 07-12-90 21-04-92
EP A2 532896	24-03-93	DE CO 69218327 EP A3 532896 EP B1 532896 JP A2 0230335 US A 0512613 US A 0560934	24-04-97 07-04-93 19-03-97 07-09-93 30-04-96 01-10-96
WO A1 9530402	16-11-95	AU A1 24591/95 EP A1 788344 SE A0 9401550 SE A 9401550 SE C2 502812	29-11-95 13-08-97 05-05-94 06-11-95 22-01-96